



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :  <b>C07D 487/04, A61K 7/13 // (C07D 487/04, 239:00, 231:00)</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/43396</b>  (43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00073  (22) Date de dépôt international: 14 janvier 2000 (14.01.00)		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(30) Données relatives à la priorité: 99/00503 19 janvier 1999 (19.01.99) FR		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TERRANOVA, Eric [FR/FR]; 129, rue Victor Hugo, F-92270 Bois Colombes (FR). FADLI, Aziz [FR/FR]; 5, allée des Maraîchers, F-77550 Chelles (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR).			
(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal – DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).			

(54) Title: NOVEL CATIONIC OXIDATION BASES, THEIR USE FOR OXIDATION DYEING OF KERATIN FIBRES, DYEING COMPOSITIONS ET DYEING METHODS

(54) Titre: NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KÉRATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

(57) Abstract

The invention concerns novel pyrazolo[1,5-a]pyrimidines comprising at least a cationic group Z, Z being selected among quaternized aliphatic chains, aliphatic chains comprising at least a quaternized cycle, and their use as oxidation base for dyeing keratin fibres, the dyeing compositions containing them, and the oxidation dyeing methods using them.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet de nouvelles pyrazolo[1,5-a]pyrimidines comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION  
POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES,  
COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE**

5 L'invention a pour objet de nouvelles pyrazolo[1,5-a]pyrimidines comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de base d'oxydation pour la  
10 teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de  
15 colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent  
20 donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de  
25 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
30 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

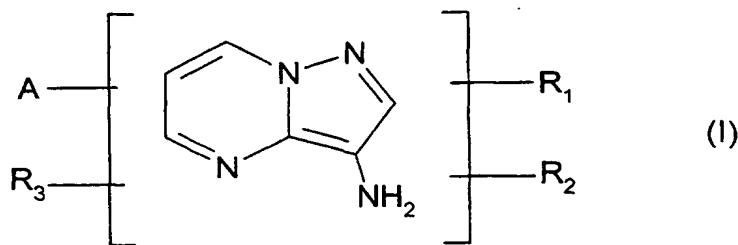
Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que de nouvelles pyrazolo[1,5-a]pyrimidines de formule (I) ci-après définies comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent pour une utilisation comme précurseurs de colorant d'oxydation, mais en outre qu'elles permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques.

25

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical hydroxyle ; un radical nitro ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyano ; un groupement OR<sub>6</sub> ou SR<sub>6</sub> ; un radical amino ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino (les deux substituants alkyle pouvant former un cycle à 5 ou 6 chaînons) ; un radical N-hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino ;

un radical N,N-bis(hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>))amino ; un radical N-polyhydroxyalkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)amino ; un radical N,N-bis(polyhydroxyalkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>))amino ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino dans lequel le groupement amino terminal est non substitué ou substitué par un ou deux radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lesdits radicaux alkyle pouvant former un cycle saturé ou non à 5- ou 6-chaînons ; un groupe amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, formyle, ou par un groupement Z ;

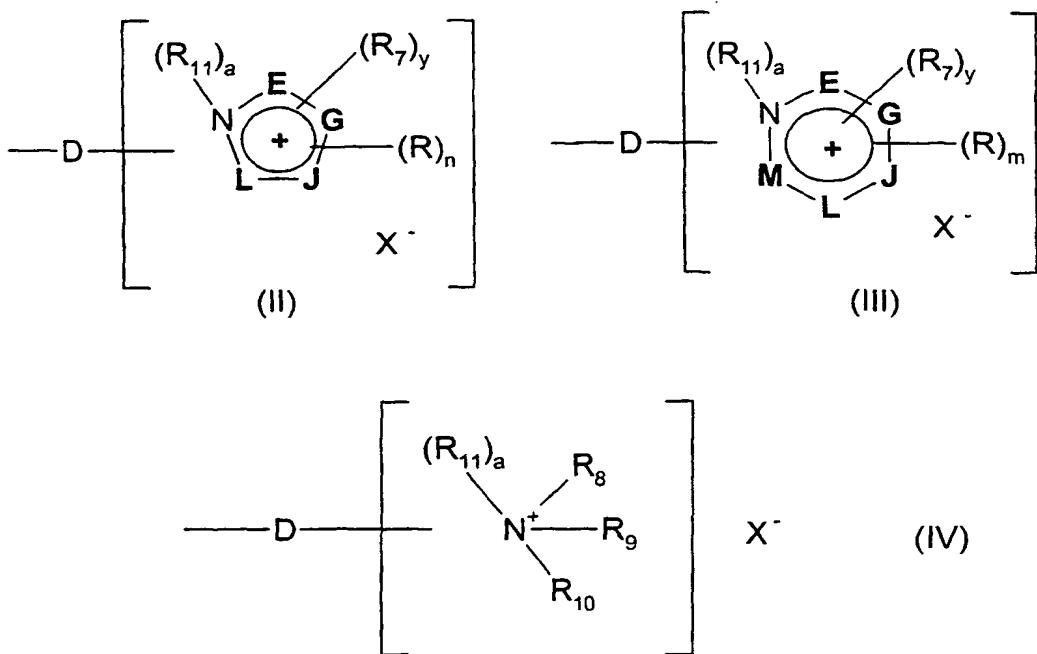
- R<sub>6</sub> désigne un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical aminoalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), monohydroxyalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), polyhydroxyalkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, ou par un groupement Z ;

30 A représente un groupement -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> ou un radical hydroxyle ;

$R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical thiocarbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical sulfoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, ou par un groupement Z ;

un et un seul des radicaux  $R_4$  et  $R_5$  peut également représenter un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; formyle ; trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; N-Z-aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; N-N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ;

• Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical amido ; un radical aldéhydo ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thio ; un radical thioalkyle

en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"" dans lesquels R" et R"" identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical benzyle ; ou un groupement Z ;
- R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido, carboxyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; deux des radicaux R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhyde, un

radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ;

5

l'un des radicaux R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R<sub>11</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
  - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
    - lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
    - lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
  - y ne peut prendre la valeur 1 que :
    - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R<sub>7</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R<sub>7</sub> est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

5 - lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R<sub>7</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

10 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque a = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R<sub>8</sub> à R<sub>10</sub>,

- lorsque a = 1, alors deux des radicaux R<sub>8</sub> à R<sub>10</sub> forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

15

• X<sup>-</sup> représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

20

étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

25

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre une large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en

30

ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires  
5 ou ramifiés.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

10

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

15

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-i um,
- le chlorure de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-i um,
- le méthyl sulfate de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
- le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium,
- le méthyl sulfate de 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-i um,
- le méthyl sulfate de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1-méthyl-pyridinium,
- le méthyl sulfate de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1-méthyl-pyridinium,
- le méthyl sulfate de 2-(3,7-diamino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-i um,

- le méthyl sulfate de 2-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-i um,
- le méthyl sulfate de 2-(3,7-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-2-yl)-1-méthyl-pyridinium,
- 5 - le chlorure de [3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium,
- le méthyl sulfate de [3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium,
- le chlorure de 1-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-10 propyl]-1-méthyl-pipéridinium,
- le méthyl sulfate de 1-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium,
- le chlorure de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-i um,
- 15 - le méthyl sulfate de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-i um,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces composés de formule (I), on préfère plus particulièrement :

- 20 - le chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-i um,
- le méthyl sulfate de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
- le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium,
- 25 - le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
- le chlorure de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-i um,
- 30 - le méthyl sulfate de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-i um,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique :

5

- soit par réduction des composés nitrés ou nitrosés cationiques correspondants. Dans ce cas, la réduction en amine aromatique primaire correspondante est effectuée selon des méthodes classiques (J. Lehmann dans "Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band IV/1c :

10 Reduktion I page 491 à 537, 1980). Les méthodes préférées selon l'invention font intervenir des métaux comme Zn, Sn, ou Fe en milieu acide comme l'acide chlorhydrique aqueux, ou l'acide acétique aqueux en présence ou non d'un co-solvant comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofurane. L'hydrogénéation catalytique est une méthode de réduction préférée selon

15 l'invention. Cette hydrogénéation catalytique utilise des métaux comme le palladium, le platine ou le nickel. On préfère encore plus particulièrement le palladium sur charbon ou le nickel de Raney, ou bien encore des oxydes comme PtO<sub>2</sub> dans des solvants comme le méthanol, l'éthanol, le tétrahydrofurane ou l'acétate d'éthyle en présence ou non d'un acide comme par exemple l'acide acétique. Ces réductions catalytiques peuvent aussi être effectuées avec de l'acide formique en présence d'une trialkylamine comme la triéthylamine ou avec du formiate d'ammonium à la place de l'hydrogène gazeux. (S. Ram, R.E. Ehrenkaufer, Synthesis, 1988, 91) ;

20 25 - soit par réduction des composés azoïques cationiques correspondants (coupe réductrice). La réduction en amine aromatique primaire correspondante est effectuée selon des méthodes classiques (J. Lehmann dans "Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band IV/1c: Reduktion I page 551 à 553, 1980 ; E.C. Taylor & Coll., J. Amer. Chem. Soc, 80, 421, 1958).

Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) qui confère au composé synthétisé son caractère de composé oxydable (de base d'oxydation) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

5

Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions 10 ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par le "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien 15 connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles 20 que les cheveux.

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base 25 d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition 30 tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en 5 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

10

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

15

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

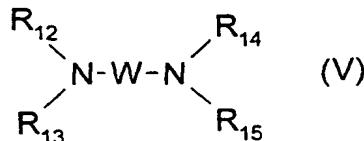
20

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

25

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

30



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composés de formule (I).

15 Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl) aniline, les paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français FR 2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)

N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre 5 d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques non cationiques et les dérivés pyrazoliques.

20 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux 30

mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

15

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 20 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl 25 pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 30 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino

1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

10 Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

15 Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyoxy) benzène, le 25 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

30

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

5 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

10

La composition tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères 15 anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents 20 conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention 25 ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute 30 autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

5

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition 10 oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un 15 milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

20

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles 25 que les peroxydases, les laccases, les tyrosynases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

30 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la

composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

10

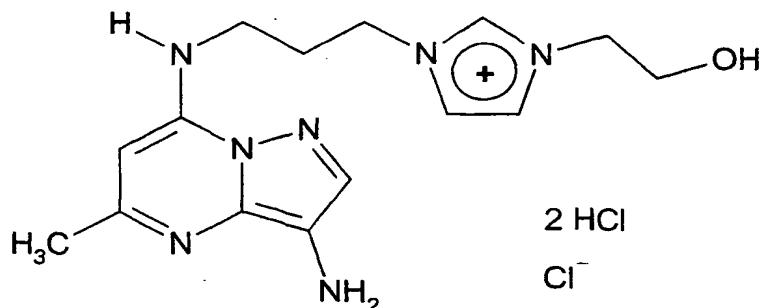
La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

15

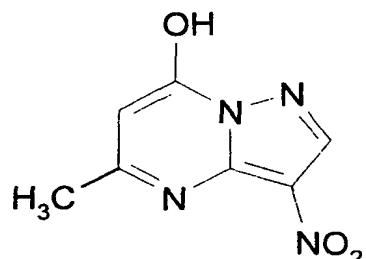
Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la 20 composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

25 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-5 **3H-imidazol-1-ium, dichlorhydrate**A) Préparation du 3-nitro-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol

10



On a introduit, dans un ballon tricol de 500 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 50 g de chlorhydrate de

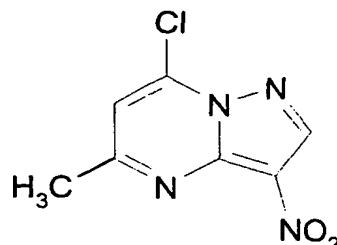
15 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967) et 60 g d'acétoacétate d'éthyle dans 160 cc d'acide acétique. On a porté le milieu réactionnel au reflux pendant 12 heures.

On a filtré vers 90°C le précipité qui s'est formé. On l'a rincé à l'éther diisopropylique et séché sous vide sur anhydride phosphorique. On a obtenu

20 50 g de 3-nitro-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol sous forme de cristaux jaunes (rendement = 84,5% ; point de fusion = 290°C avec décomposition), dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>7</sub> H<sub>6</sub> N<sub>4</sub> O<sub>3</sub> (PM=194,15 g) était :

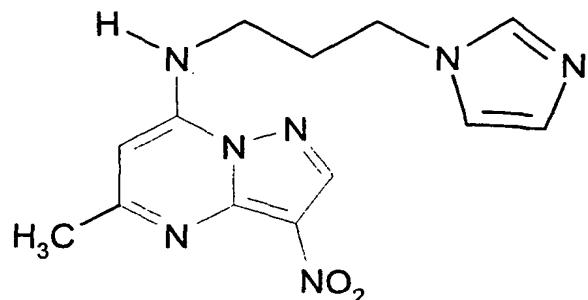
	%	C	H	N	O
Calculée		43,31	3,12	28,86	24,72
Trouvée		43,12	3,11	28,77	24,65

b) Préparation de la 7-chloro-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine



Dans un tricol de 500 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 230 cc d'oxychlorure de phosphore, 15,4 g de N,N-diméthylaniline et 23,3 g de 3-amino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol. Le milieu réactionnel a été porté au reflux pendant 2h30. Après évaporation 10 de l'oxychlorure de phosphore sous pression réduite, on a obtenu une huile verte très visqueuse à laquelle on a ajouté environ 400 g de glace. Un solide brun a précipité. Après 30 minutes d'agitation, on a filtré le précipité et on l'a rincé à l'éther de pétrole puis à l'éther diisopropylique. Après séchage sous vide sur anhydride phosphorique, on a obtenu 21,4 g de 7-chloro-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine sous forme d'un solide brun avec un rendement de 15 83,9%.

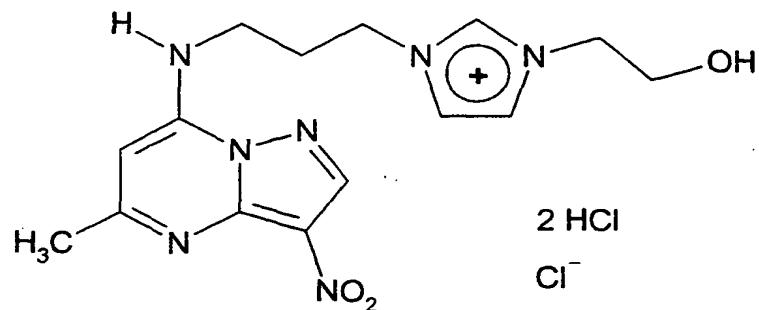
c) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-amine



Dans un ballon tricol de 100 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un 5 thermomètre, d'une ampoule à addition et d'un réfrigérant, on a introduit 2,88 g de 3-imidazol-1-yl-propylamine et 2,33 g de triéthylamine dans 20 cc de dioxane. On a additionné goutte à goutte 4,5 g de 7-chloro-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine en solution dans 20 cc de dioxane et 5 cc de diméthylformamide. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, on a 10 filtré le précipité. On l'a rincé à l'ether diisopropylique et séché sous vide. On a obtenu 7,2 g de produit brut. On l'a repris au reflux dans 28 cc d'eau, puis filtré à température ambiante. On a répété cette opération une deuxième fois. On a rincé le produit à l'éthanol et à l'ether diisopropylique. On a obtenu 4,1 g de 15 (3-imidazol-1-yl-propyl)-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-amine sous forme d'une poudre beige après séchage sous vide sur anhydride phosphorique, avec un rendement de 65%.

d) Préparation du chlorure de 1-(2-hydroxy-éthyl)-3-[3-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

20



Dans un ballon tricol de 25 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 3 g de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-amine et 10 g de 2-chloroéthanol. On a porté le milieu au reflux pendant 6 heures. On a versé le milieu réactionnel sur 160 cc d'acétate d'éthyle et porté au reflux. On a filtré à température ambiante le précipité. On a obtenu 3,8 g de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-[3-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium (poudre beige) après séchage sous vide sur anhydride phosphorique.

10

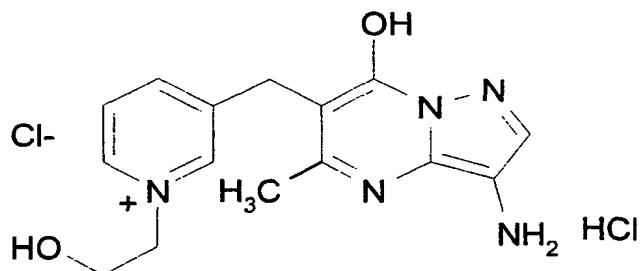
e) Préparation du chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium dichlorhydrate

Dans un hydrogénéateur de 250 cc, on a introduit 3,5 g de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-[3-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium dans 150 cc d'éthanol puis 0,39 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau). On a introduit entre 11 et 12 bars de pression d'hydrogène dans le réacteur et porté le milieu réactionnel à 60°C. Après 4 heures de réaction, on a filtré le catalyseur sur célite et fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers le filtrat. On a versé le milieu réactionnel sur 100 cc d'ether diisopropylique. Après agitation, on a filtré le précipité. On l'a lavé à l'ether diisopropylique et séché sous vide sur anhydride phosphorique. On a obtenu 3,3 g d'un produit très hygroscopique. On fait une solution aqueuse de ce produit à 3% que l'on a lyophilisée. On a repris le solide obtenu au reflux de 30 cc d'éthanol absolu. On obtient ainsi 2,25 g de chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium sous forme de dichlorhydrate après séchage sous vide sur anhydride phosphorique avec un rendement de 85% et dont l'analyse calculée pour  $C_{15} H_{22} N_7 O Cl_2$  (PM = 424,76 g) était :

30

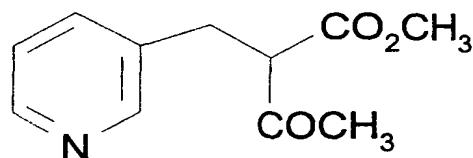
	%	C	H	N	O	Cl
Calculée		42,42	5,70	23,08	3,77	25,04
Trouvée		40,28	6,19	21,40	7,99	24,14
Calculée avec		40,69	5,92	22,14	7,23	24,02
1 mole d'eau						

**EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Synthèse du chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium, chlorhydrate**



**a) Préparation du méthyl ester de l'acide 3-oxo-2-pyridin-3-ylméthyl-butyrique**

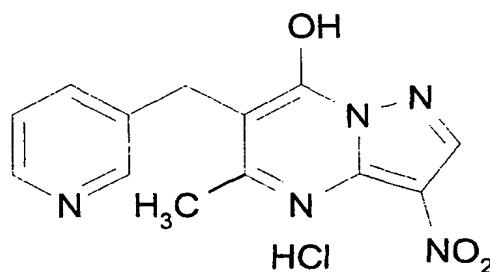
10



Dans un réacteur à hydrogénéation de 300 cc, on a introduit 25 g du méthyl ester de l'acide 2-acétyl-3-pyridin-3-yl-acrylique (préparé selon I. ADACHI & coll., Chem. Pharm. Bull. 35(8), 3235, 1987), 200 cc d'éthanol et 5,25 g de palladium sur charbon à 5% (contenant 50% d'eau). On a introduit une pression d'hydrogène de 6 bars et effectué la réduction à température ambiante. On a traité le milieu réactionnel lorsqu'il n'y avait plus d'absorption d'hydrogène. On a

filtré le catalyseur et évaporé le solvant. On a obtenu 24 g de produit brut qu'on a traité avec 200 cc d'ether diéthylique. On a filtré le précipité blanc et on a évaporé le solvant. On a obtenu 20 g de méthyl ester de l'acide 3-oxo-2-pyridin-3-ylméthyl-butyrique sous forme d'une huile marron, avec un rendement de 5 79%.

b) Préparation du chlorhydrate de 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylméthyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol

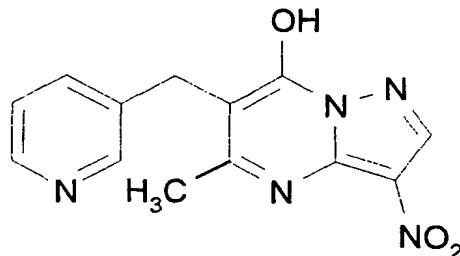


10

On a introduit, dans un ballon tricol de 2 litres équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 89 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967) et 112 g de méthyl ester de l'acide 3-oxo-2-pyridin-3-ylméthyl-butyrique obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 1120 cc d'acide acétique. On a porté le milieu réactionnel au reflux pendant 5 heures. On a filtré à température ambiante le précipité qui s'est formé. On l'a rincé à l'éther diisopropylique et séché sous vide sur anhydride phosphorique. On a obtenu 120 g de produit brut. On l'a recristallisé dans un mélange eau/acétone (1/25). On a obtenu 77 g de chlorhydrate de 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylméthyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol sous forme de cristaux jaunes (rendement = 50%), dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{11}N_5O_3 \cdot HCl$  était :

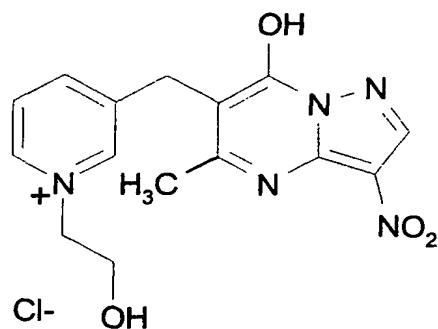
	%	C	H	N	O	Cl
Calculée		48,53	3,76	21,77	14,92	11,02
Trouvée		48,31	3,82	21,89	14,23	11,75

c) Préparation du 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylméthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol



5 Dans un Erlenmeyer de 500 cc équipé d'une agitation magnétique, on a introduit 250 cc d'eau et 10,6 g d'ammoniaque à 20%. On a additionné 20 g de chlorhydrate de 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylmethyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol par portions solides. On a laissé pendant 3 heures sous agitation à température ambiante. On a filtré le solide obtenu puis lavé avec 100 cc d'eau, 10 puis avec de l'ether diisopropylique. On a séché le produit sur anhydride phosphorique. On a obtenu 16 g de 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylmethyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol avec un rendement de 90%.

d) Préparation du chlorure de 1-(2-hydroxy-éthyl)-3-(7-hydroxy-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-pyridinium



Dans un ballon tricol de 250 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 10 g de 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylmethyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol, obtenu ci-dessus à l'étape précédente, et 100 cc de 2-chloroéthanol. On a porté le milieu au reflux pendant 5 heures. On a évaporé le solvant puis on a traité le produit avec de

l'éthanol. On a filtré à température ambiante le précipité. On a obtenu 10 g de produit brut. On l'a recristallisé dans l'acide acétique. On a obtenu 6,7 g de chlorure de 1-(2-hydroxy-éthyl)-3-(7-hydroxy-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-pyridinium après séchage sous vide sur anhydride phosphorique (Rendement = 52%) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{15} H_{16} N_5 O_4 \cdot Cl$  avec 0,28 moles d'acide acétique était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculée		48,80	4,47	18,29	19,07	9,28
Trouvée		47,69	4,56	18,26	18,85	9,51

10 e) Préparation du chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium, chlorhydrate

Dans un hydrogénéateur de 500 cc, on a introduit 2 g de chlorure de 1-(2-hydroxy-éthyl)-3-(7-hydroxy-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-pyridinium obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 200 cc d'acide acétique puis 0,6 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau). On a introduit 8 bars de pression d'hydrogène dans le réacteur et porté le milieu réactionnel à 50°C. Après 3 heures de réaction, on a filtré le catalyseur sur célite. On a évaporé le solvant et on a repris le produit brut obtenu dans 10 cc d'éthanol chlorhydrique 7M. On a filtré le précipité. On l'a lavé à l'ether diisopropylique et séché sous vide sur anhydride phosphorique. On a obtenu 2,7 g de chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium (produit très hygroscopique) sous forme de chlorhydrate après séchage sous vide sur anhydride phosphorique avec un rendement de 75% et dont l'analyse calculée pour  $C_{15} H_{18} N_5 O_2 Cl \cdot HCl$  était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculée		48,40	5,14	18,81	8,60	19,05
Trouvée		47,04	5,25	17,59	10,26	18,40
Calculée avec		47,20	5,24	18,34	10,48	18,61
	0,5 mole d'eau					

## EXEMPLES D'APPLICATION

### 5 EXEMPLES 1 à 7 DE TEINTURE EN MILIEU BASIQUE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :



(\*) Support de teinture commun n° 1 :

- Alcool éthylique à 96°	18	g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
5 - Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
- Ammoniaque à 20%	10,0	g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

15 Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	10 ± 0,2	Blond foncé irisé
2	10 ± 0,2	Rouge cuivré
3	10 ± 0,2	Acajou violine
4	10 ± 0,2	Cuivré rouge
5	10 ± 0,2	Châtain clair irisé violacé profond
6	10 ± 0,2	Châtain naturel
7	10 ± 0,2	Irisé rouge profond

EXEMPLES 8 à 14 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :



(\*\*) Support de teinture commun n° 2 :

- Ethanol à 96°	18	g
- Tampon K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1,5 M / 1 M)	10	g
5 - Métabisulfite de sodium	0,68	g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène

10 à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

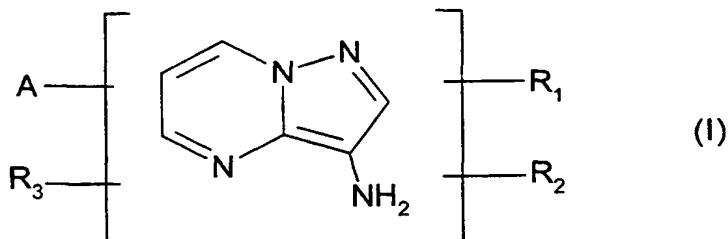
Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

15 Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXAMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
8	5,7 ± 0,2	Blond irisé cuivré
9	5,7 ± 0,2	Blond clair beige cendré
10	5,7 ± 0,2	Blond foncé marron cuivré
11	5,7 ± 0,2	Blond foncé cuivré
12	5,7 ± 0,2	Rouge violine
13	5,7 ± 0,2	Blond foncé naturel cendré
14	5,7 ± 0,2	Violine rouge

## REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,Z-aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical hydroxyle ; un radical nitro ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle

en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical cyano ; un groupement  $OR_6$  ou  $SR_6$  ; un radical amino ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino ; un radical  $N,N$ -dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino (les deux substituants alkyle pouvant former un cycle à 5 ou 6 chaînons) ; un radical  $N$ -hydroxyalkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino ;

5 un radical  $N,N$ -bis(hydroxyalkyl( $C_1$ - $C_6$ ))amino ; un radical  $N$ -polyhydroxyalkyl( $C_2$ - $C_6$ )amino ; un radical  $N,N$ -bis(polyhydroxyalkyl( $C_2$ - $C_6$ ))amino ; un radical aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino dans lequel le groupement amino terminal est non substitué ou substitué par un ou deux radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , lesdits radicaux alkyle pouvant former un cycle saturé ou non à 5

10 ou 6 chaînons ; un groupe amino protégé par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle,  $N$ - $Z$ -aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle,  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle,  $N,N$ -dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, formyle, ou par un groupement  $Z$  ;

15

- $R_6$  désigne un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  ; un groupement  $Z$  ; un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un

20 radical cyanoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  $N,N$ -dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  $N$ - $Z$ -aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  $N,N$ -dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un

25 radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminoalkyle en ( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical aminoalkyle en ( $C_1$ - $C_6$ ) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle( $C_1$ - $C_6$ ), monohydroxyalkyle( $C_1$ - $C_6$ ), polyhydroxyalkyle( $C_2$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ -

30

$C_6$ )carbonyle, formyle, trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle, ou par un groupement Z ;

- A représente un groupement  $-NR_4R_5$  ou un radical hydroxyle ;

5

- $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  ; un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en

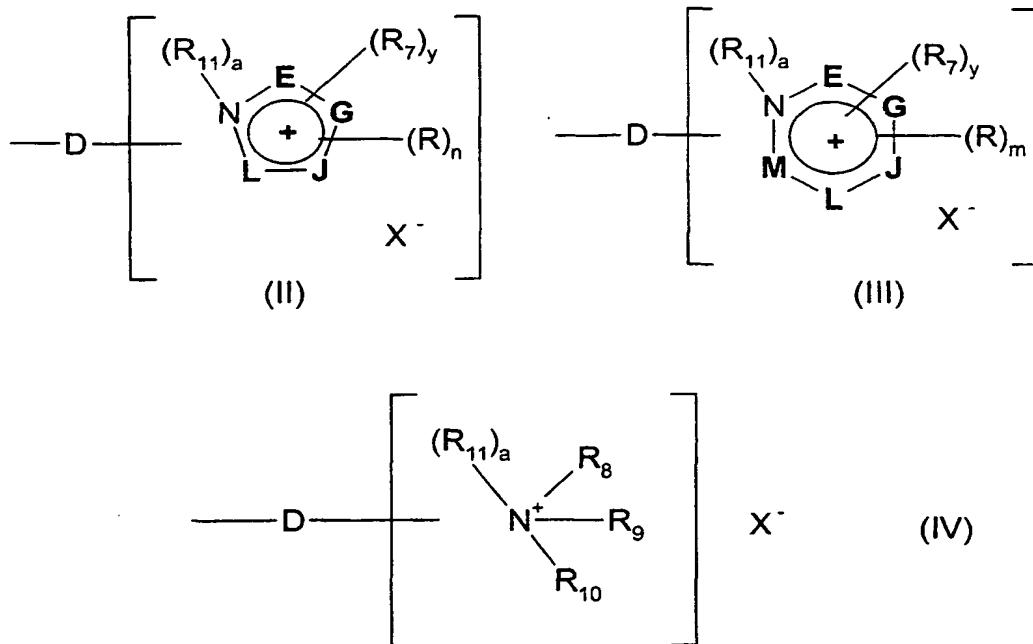
10  $C_1$ - $C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical thiocabamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical sulfoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical

15 aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux

20 identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, ou par un groupement Z ;

25 un et un seul des radicaux  $R_4$  et  $R_5$  peut également représenter un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; formyle ; trifluoroalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; N-Z-aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; N-N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de 5 préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical amido ; un radical aldéhydo ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thio ; un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R" dans lesquels R" et R", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical benzyle ; ou un groupement Z ;
- R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido, carboxyle, ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; deux des radicaux R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un

radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ;

l'un des radicaux R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

10

- R<sub>11</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

15

• a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

20

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :

- lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

25

- y ne peut prendre la valeur 1 que :

1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical  $R_7$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

5 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical  $R_7$  est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque  $a = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque  $a = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

10 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical  $R_7$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

- dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque  $a = 0$ , alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_8$  à  $R_{10}$ ,

15 - lorsque  $a = 1$ , alors deux des radicaux  $R_8$  à  $R_{10}$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

20 •  $X^-$  représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1

25 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

30 3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des radicaux  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  forment un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine.

5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que  $X^-$  est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfate.

6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

10 - le chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-iium,

15 - le chlorure de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium,

15 - le méthyl sulfate de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,

20 - le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium,

20 - le méthyl sulfate de 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-iium,

25 - le méthyl sulfate de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1-méthyl-pyridinium,

25 - le méthyl sulfate de 2-(3,7-diamino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-iium,

30 - le méthyl sulfate de 2-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-iium,

30 - le méthyl sulfate de 2-(3,7-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-2-yl)-1-méthyl-pyridinium,

- le chlorure de [3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium,
- le méthyl sulfate de [3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium,
- 5 - le chlorure de 1-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium,
- le méthyl sulfate de 1-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium,
- le chlorure de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-iium,
- 10 - le méthyl sulfate de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-iium,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

15 7. Composés selon la revendication 6, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- le chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-iium,
- le méthyl sulfate de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-20 6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
- le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium,
- le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,

25 - le chlorure de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-iium,

- le méthyl sulfate de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-iium,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

8. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5

9. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications précédentes, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

10 10. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

15 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylenediamines, les bis-phénylalkylenediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composés de formule (I).

30 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.

5 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyoxy) benzène, le 15 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

30 20. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on

applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 à 19, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une 5 composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de 10 métaux alcalins, les persels et les enzymes.

22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 à 19 et un 15 second compartiment renferme une composition oxydante.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00073A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D487/04 A61K7/13 // (C07D487/04, 239:00, 231:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 49378 A (L'OREAL) 31 December 1997 (1997-12-31) claim 1	1
P, A	EP 0 926 149 A (OREAL) 30 June 1999 (1999-06-30) claim 1	1
P, A	FR 2 766 178 A (OREAL) 22 January 1999 (1999-01-22) claims 1,8	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2000

Date of mailing of the international search report

27/04/2000

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Alfaro Faus, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 00/00073

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9749378	A 31-12-1997	FR 2750048	A	26-12-1997
		AU 694699	B	23-07-1998
		AU 3267297	A	14-01-1998
		BR 9702333	A	20-07-1999
		CA 2222265	A	31-12-1997
		CN 1196673	A	21-10-1998
		EP 0847271	A	17-06-1998
		JP 2000044827	A	15-02-2000
		JP 10511428	T	04-11-1998
EP 0926149	A 30-06-1999	FR 2771631	A	04-06-1999
		JP 11236323	A	31-08-1999
FR 2766178	A 22-01-1999	AU 8735598	A	10-02-1999
		EP 0928289	A	14-07-1999
		WO 9903836	A	28-01-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 00/00073

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07D487/04 A61K7/13 // (C07D487/04, 239:00, 231:00)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 49378 A (L'OREAL) 31 décembre 1997 (1997-12-31) revendication 1	1
P, A	EP 0 926 149 A (OREAL) 30 juin 1999 (1999-06-30) revendication 1	1
P, A	FR 2 766 178 A (OREAL) 22 janvier 1999 (1999-01-22) revendications 1, 8	1

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Alfaro Faus, I

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité  
au rapport de recherche

International No

PCT/FR 00/00073

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9749378	A 31-12-1997	FR AU AU BR CA CN EP JP JP	2750048 A 694699 B 3267297 A 9702333 A 2222265 A 1196673 A 0847271 A 2000044827 A 10511428 T	26-12-1997 23-07-1998 14-01-1998 20-07-1999 31-12-1997 21-10-1998 17-06-1998 15-02-2000 04-11-1998
EP 0926149	A 30-06-1999	FR JP	2771631 A 11236323 A	04-06-1999 31-08-1999
FR 2766178	A 22-01-1999	AU EP WO	8735598 A 0928289 A 9903836 A	10-02-1999 14-07-1999 28-01-1999